

M/40051

= DE 196 657

①

<p>98-064158/07 BASF AG</p>	<p>A97 D15 E19 F06 J01 (A14)</p>	<p>BADI 96.07.03 *DE 19626657-A1</p>	<p>A(4-D8, 12-W11F, 12-W11J) D(4-A1P, 4-B6B, 4-B7D) E(11-Q1, 11-Q2, 25) J(1-D)</p>
<p>96.07.03 96DE-1026657 (98.01.08) C02F 1/52, 1/58, C08F 26/06 Simple, almost quantitative removal of acid dye from waste liquor without contamination - comprises treatment with water-insoluble cross-linked vinyl-imidazole polymer, suitable for continuous or batch operation on technical scale, especially for treating waste liquor from textile dyeing C98-022425 Addnl. Data: DETERING J, STEENKEN-RICHTER I, STEIN S, FUSSNEGGER B</p>	<p>In the separation of anionic dyes from waste liquor with water-insoluble polymer, 100 l waste liquor are treated with 10-500 g polymer containing 10-99.5 wt.% heterocycle(s) (I) based on vinylimidazole and 0-89.5 wt.% comonomer (II), polymerised in the presence of 0.5-30 wt.% crosslinking agent (III).</p>	<p><u>USE</u> The process is especially useful for treating waste dyeing liquor from textile industry.</p>	<p><u>ADVANTAGE</u> The method is simple, even on the technical scale, and ensures almost quantitative removal of acid dyes. It is suitable for continuous or batch operation. It avoids the use of organic solvent, hence causes no further contamination, and reduces the oxygen demand of the liquor.</p> <p><u>PREFERRED POLYMER</u> (I) is 1-vinylimidazole (IA) and/or 2-methyl-1-vinylimidazole; and (II) is N-vinylpyrrolidone (IIA) and/or N-vinyl caprolactam. (III) is N,N'-divinylethylenurea (IIIA). The polymer is prepared by suspension, inverse suspension, precipitation or popcorn polymerisation.</p> <p><u>PREFERRED DYE</u> The dye contains anionic sulphonate, sulphate, carboxylate or phosphonate group(s), especially hydroxysulphonyl group(s). It is a mono-, dis- or tris-azo, azamethine, formazan, anthraquinone, dioxazine, phthalocyanine, quinophthalone or triphenylmethane dye. DE 19626657-A+</p>

EXAMPLE

(dye solution I and polymer I) An aqueous liquor containing 2 g/l C.I. Reactive Red 120 (25810), 20 g/l sodium carbonate and 70 g/l sodium sulphate was stirred at 100°C for 1 hour. The resultant dye hydrolysate was diluted with water in 1:9 volume ratio and treated with 10 g/l sodium carbonate and 21 g/l sodium sulphate so that the dye and salt concentrations were the same as in practical dyebaths. The pH was adjusted from 10.8 to 2.5 with concentrated sulphuric acid. The dye solution contained 200 mg/l dye.

A solution of 30 g (IIA), 0.6 g (IIIA), 300 g water and 0.4 g 5 wt.% aqueous sodium hydroxide solution was heated, treated with 10 mg sodium dithionite and stirred at 75° C for 1 hour. A solution of 270 g (IA), 8.7 g (IIIA) and 1200 g water was added to the resultant suspension in 4 hours and polymerisation at 75° C was continued for 2 hours. The product was filtered and washed repeatedly with water. A pale yellow, finely granular product was obtained in 93% yield. The extinction of the dye solution at 510 nm and pH 2.5 was 4.85. If 100 ml dye solution were stirred with 2 g polymer for 60 minutes at 22° C and pH (A) 2.5 or (B) 7.0, the extinction was reduced to (A) 0.025, (B) 0.275, corresponding to (A) 100, (B) 94% decolouration. (SL) (8pp0016DwgNo.0/0)

DE 19626657-A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

M/40051



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 26 657 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 02 F 1/52
C 02 F 1/58
C 08 F 26/06
// D 06 P 1/39, 1/10,
1/13, 3/62, 3/16, 3/24,
3/82

⑳ Aktenzeichen: 196 26 657.2
㉔ Anmeldetag: 3. 7. 96
㉚ Offenlegungstag: 8. 1. 98

DE 196 26 657 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Detering, Jürgen, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Steenken-Richter, Ingrid, Dr., 67067 Ludwigshafen,
DE; Stein, Stefan, Dr., 55291 Saulheim, DE;
Fussnegger, Bernhard, Dr., 67489 Kirrweiler, DE

⑤④ Verfahren zur Abtrennung von anionischen Farbstoffen aus Abwasser

⑤⑦ Verfahren zur Abtrennung von anionischen Farbstoffen aus Abwasser, wobei man das Abwasser pro 100 l mit 10 bis 500 g eines Polymerisats behandelt, das jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, 20 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Heterocyclus auf Basis von Vinylimidazol und 0 bis 79,5 Gew.-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren einpolymerisiert enthält und das in Gegenwart von 0,5 bis 30 Gew.-% eines Vernetzers hergestellt worden ist.

DE 196 26 657 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 062/459

9/24

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Abtrennung von anionischen Farbstoffen aus Abwasser, wobei man die wäßrige Lösung mit wasserunlöslichen Polymeren behandelt.

Die Entfernung von anionischen Farbstoffen aus Abwässern ist ein Problem das zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Beispielsweise ziehen die beim Färben oder Bedrucken von textilen Fasern oder Geweben zur Anwendung kommenden sauren Farbstoffe meist nicht vollständig auf das textile Material, so daß in der Regel die resultierenden Abwässer noch Farbstoff enthalten.

Bei der Färbung von Fasern oder Geweben aus Cellulose, Wolle oder anderen natürlichen oder synthetischen Polyamiden, deren Mischungen untereinander oder Mischungen von Wolle oder anderen natürlichen oder synthetischen Polyamiden, beispielsweise mit Cellulose, Polyestern, Polyacrylnitril oder Polyurethanen, ist dies besonders unerwünscht, da die hier zur Färbung verwendeten Farbstoffe häufig Schwermetallkomplexe von beispielsweise Azo- oder Azomethinfarbstoffen sind.

Aus der JP-A-119 451/1974 ist die Abtrennung des basischen Farbstoffs Kristallviolett aus Abwasser mittels Polyvinylpyrrolidon bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zur Abtrennung von anionischen Farbstoffen aus textilem Abwasser bereitzustellen, das in einfacher Weise, auch in technischem Maßstab, vorgenommen werden kann und mittels dessen die in der wäßrigen Lösung vorhandenen Mengen der anionischen Farbstoffe praktisch quantitativ und ohne Probleme entfernt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß die Abtrennung von anionischen Farbstoffen aus Abwasser mittels wasserunlöslichen Polymeren vorteilhaft gelingt, wenn man das Abwasser pro 100 l mit 10 bis 500 g eines Polymerisates behandelt, das jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Heterocyclus auf Basis von Vinylimidazol und 0 bis 89,5 Gew.-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren einpolymerisiert enthält und das in Gegenwart von 0,5 bis 30 Gew.-% eines Vernetzers hergestellt worden ist.

Geeignete anionische Farbstoffe, die mittels der erfindungsgemäßen Verfahrens aus wäßriger Lösung abgetrennt werden können, sind vorzugsweise solche, deren Molekulargewicht mindestens 150, vorzugsweise mindestens 300 beträgt. Eine obere Grenze existiert prinzipiell nicht, da es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich ist, oligomere oder polymere organische Farbstoffe, die anionisch modifiziert sind, abzutrennen.

Als funktionelle Gruppen, die diesen Farbstoffen einen anionischen Charakter verleihen, kommen z. B. die Sulfonatgruppe ($-\text{SO}_3^-$), Sulfatogruppe ($-\text{O}-\text{SO}_3^-$), die Carboxylatgruppe ($-\text{COO}^-$) oder die Phosphonatgruppe ($-\text{PO}_3^{2-}$) in Betracht.

Geeignete anionische Farbstoffe, die erfindungsgemäß abgetrennt werden können, sind z. B. Mono-, Dis- oder Trisazofarbstoffe, Azamethinfarbstoffe, Formazanfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Dioxazinfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Chinophthalonfarbstoffe oder Triphenylmethanfarbstoffe.

Vorzugsweise werden mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens solche Farbstoffe, die mindestens eine Hydroxysulfonylgruppe (Sulfonatgruppe) aufweisen (sogenannte Säurefarbstoffe), abgetrennt. Die Chromophore stammen dabei insbesondere aus der Klasse der Azo-, Azamethin-, Anthrachinon-, Formazan- oder Phthalocyaninreihe. Sie können auch eine oder mehrere reaktive Gruppen aufweisen.

Bei den Säurefarbstoffen aus der Klasse der Azo- oder Azamethinfarbstoffe sind auch Metallkomplex-Farbstoffe umfaßt. Dabei handelt es sich in der Regel um die Chrom-, Kobalt-, Kupfer-, Nickel- oder Eisen-Komplexe von Monoazo-, Disazo- oder Azamethinfarbstoffen. Diese liegen im allgemeinen als 1 : 1 oder 1 : 2-Metallkomplexe vor.

Die metallisierten Gruppen befinden sich vorzugsweise jeweils in ortho-Stellung zur Azogruppe, z. B. in Form von o,o'-Dihydroxy-, o-Hydroxy-o'-carboxy-, o-Carboxy-o'-amino- oder o-Hydroxy-o'-amino-azogruppierungen.

Die Säurefarbstoffe können auch noch Carboxylgruppen aufweisen und liegen in der Regel als Salze vor, z. B. als Alkalisalze, wie Kalium-, Lithium- oder insbesondere Natriumsalze, oder als Ammoniumsalze.

Im Colour Index werden diese Farbstoffe als "Acid Dyes", "Solvent Dyes", "Direct Dyes" oder "Reactive Dyes" bezeichnet.

Beispielhaft für Metallkomplexfarbstoffe seien C.I. Acid Yellow 99 (13900), C.I. Yellow 104, C.I. Acid Yellow 151 (13906), C.I. Acid Yellow 155, C.I. Acid Yellow 176, C.I. Acid Yellow 194, C.I. Acid Yellow 204, C.I. Acid Yellow 241, C.I. Acid Orange 74 (18745), C.I. Orange 142, C.I. Acid Red 186 (18810), C.I. Acid Red 214 (19355), C.I. Acid Red 315, C.I. Acid Red 357, C.I. Acid Red 359, C.I. Acid Red 362, C.I. Acid Red 425, C.I. Acid, Violet 58 (16260), C.I. Acid Violet 90 (18762), C.I. Acid Blue 158 (14880), C.I. Acid Blue 185, C.I. Acid Blue 193 (15707), C.I. Acid Blue 284, C.I. Acid Blue 296, C.I. Acid Blue 317, C.I. Acid Blue 325, C.I. Acid Blue 342, C.I. Acid Brown 282, C.I. Acid Brown 289, C.I. Acid Brown 355, C.I. Acid Brown 365, C.I. Acid Brown 413, C.I. Acid Brown 415, C.I. Acid Green 12 (13425), C.I. Acid Green 104, C.I. Acid Green 108, C.I. Acid Black 52 (15711), C.I. Acid Black 60 (18165), C.I. Acid Black 172, C.I. Acid Black 187, C.I. Acid Black 194 oder C.I. Acid Black 220 genannt.

Weiterhin kommen z. B. auch die Farbstoffe C.I. Solvent Yellow 19 (13900 : 1), C.I. Solvent Yellow 21 (18690), C.I. Solvent Yellow 32 (48045), C.I. Solvent Orange 5 (18745 : 1), C.I. Solvent Orange 6 (18736 : 1), C.I. Direct Yellow 27 (13950), C.I. Direct Yellow 58, C.I. Direct Orange 34 (40215, 40220), C.I. Direct Orange 39 (40215), C.I. Direct Orange 57, C.I. Direct Orange 102, C.I. Direct Red 81 (28160), C.I. Direct Red 212, C.I. Direct Blue 86, C.I. Direct Blue 98 (23155), C.I. Direct Blue 199, C.I. Direct Blue 229, C.I. Direct Black 19 (35255), C.I. Direct Black 22 (35435), C.I. Direct Black 80 (31600) oder C.I. Direct Black 112 in Betracht.

Geeignete Säurefarbstoffe sind weiterhin z. B. C.I. Acid Yellow 61 (18968), C.I. Acid Yellow 184, C.I. Acid Yellow 219, C.I. Acid Yellow 230, C.I. Acid Yellow 242, C.I. Acid Orange 3 (10385), C.I. Acid Orange 156 (26501), C.I. Acid Red 1 (18050), C.I. Acid Red 118, C.I. Acid Red 274, C.I. Acid Red 276, C.I. Acid Red 337 (17102), C.I. Acid

Red 415, C.I. Acid Blue 25 (62055), C.I. Acid Blue 40 (62125), C.I. Acid Blue 80 (61585), C.I. Acid Blue 113 (26360), C.I. Acid Blue 204, C.I. Acid Blue 264, C.I. Acid Blue 324, C.I. Acid Blue 333, C.I. Acid Green 84 oder C.I. Acid Black 1 (20470).

Geeignete Reaktivfarbstoffe sind z. B. C.I. Reactive Yellow 15, C.I. Reactive Yellow 17 (18852), C.I. Reactive Yellow 25, C.I. Reactive Yellow 27, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Reactive Yellow 57, C.I. Reactive Yellow 81, C.I. Reactive Yellow 84, C.I. Reactive Yellow 95, C.I. Reactive Yellow 111, C.I. Reactive Yellow 125, C.I. Reactive Yellow 135, C.I. Reactive Yellow 136, C.I. Reactive Yellow 137, C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Yellow 160, C.I. Reactive Orange 7 (17756), C.I. Reactive Orange 12, C.I. Reactive Orange 13 (18270), C.I. Reactive Orange 15, C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Orange 64, C.I. Reactive Orange 67, C.I. Reactive Orange 69, C.I. Reactive Orange 70, C.I. Reactive Orange 82, C.I. Reactive Orange 109, C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Red 24, C.I. Reactive Red 35, C.I. Reactive Red 40, C.I. Reactive Red 43, C.I. Reactive Red 45, C.I. Reactive Red 49, C.I. Reactive Red 58, C.I. Reactive Red 94, C.I. Reactive Red 120 (25 810), C.I. Reactive Red 123, C.I. Reactive Red 124, C.I. Reactive Red 141, C.I. Reactive Red 158, C.I. Reactive Red 159, C.I. Reactive Red 174, C.I. Reactive Red 180, C.I. Reactive Red 194, C.I. Reactive Red 195, C.I. Reactive Red 198, C.I. Reactive Red 225, C.I. Reactive Red 242, C.I. Reactive Violet 5, C.I. Reactive Violet 23, C.I. Reactive Violet 33, C.I. Reactive Violet 38, C.I. Reactive Blue 5 (61 205 : 1), C.I. Reactive Blue 13, C.I. Reactive Blue 19 (61 200), C.I. Reactive Blue 21, C.I. Reactive Blue 27, C.I. Reactive Blue 28, C.I. Reactive Blue 29, C.I. Reactive Blue 38, C.I. Reactive Blue 41, C.I. Reactive Blue 49, C.I. Reactive Blue 52, C.I. Reactive Blue 71, C.I. Reactive Blue 72, C.I. Reactive Blue 113, C.I. Reactive Blue 114, C.I. Reactive Blue 116, C.I. Reactive Blue 120, C.I. Reactive Blue 158, C.I. Reactive Blue 160, C.I. Reactive Blue 171, C.I. Reactive Blue 181, C.I. Reactive Blue 182, C.I. Reactive Blue 184, C.I. Reactive Blue 191, C.I. Reactive Blue 193, C.I. Reactive Blue 194, C.I. Reactive Blue 198, C.I. Reactive Blue 209, C.I. Reactive Blue 211, C.I. Reactive Blue 220, C.I. Reactive Blue 221, C.I. Reactive Blue 222, C.I. Reactive Blue 224, C.I. Reactive Blue 225, C.I. Reactive Brown 7, C.I. Reactive Brown 11, C.I. Reactive Brown 16, C.I. Reactive Brown 18, C.I. Reactive Brown 19, C.I. Reactive Brown 21, C.I. Reactive Brown 31, C.I. Reactive Brown 37, C.I. Reactive Brown 48, C.I. Reactive Green 21, C.I. Reactive Black 5 (20505) oder C.I. Reactive Black 8.

Die wasserunlöslichen vernetzten Polymerisate können nach allen bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Die Monomeren werden üblicherweise unter Verwendung radikalbildender Initiatoren polymerisiert, in der Regel in einer Inertgasatmosphäre. Als radikalbildende Initiatoren können Wasserstoffperoxid oder anorganische Persulfate verwendet werden, ebenso organische Verbindungen vom Peroxid-, Peroxyester-, Percarbonat- oder Azotyp, wie Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, t-Butylperpivalat, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis (2-amidinopropan)dihydrochlorid, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) oder Dimethyl-2,2'-azobis(isobutytrat). Man kann selbstverständlich auch Initiatormischungen oder die bekannten Redoxinitiatoren verwenden.

Geeignete Polymerisationsverfahren sind die Suspensionspolymerisation, die umgekehrte Suspensionspolymerisation, die Fällungspolymerisation oder die Popcornpolymerisation, die sich durch ihre leichte Durchführbarkeit auszeichnen und bei denen der Polymerisationsprozeß so gesteuert werden kann, daß das Polymerisat direkt in feinteiliger Form anfällt.

Bei der Suspensionspolymerisation werden die Monomeren, beispielsweise in einer wäßrigen Salzlösung, z. B. einer wäßrigen Natriumsulfatlösung, durch Rühren zu Tröpfchen dispergiert und durch Zugabe eines Radikale bildenden Starters polymerisiert. Zum Stabilisieren der dispergierten Monomertröpfchen und später der suspendierten Polymerisatteilchen können Schutzkolloide, z. B. anorganische Suspendierhilfsmittel oder Emulgatoren eingesetzt werden. Die Eigenschaften der Polymerisate können durch Zugabe sogenannter Porenbildner, wie Essigsäureethylester, Cyclohexan, n-Pentan, n-Hexan, n-Octan, n-Butanol, Isodecanol, Methylalkylketon oder Isopropylacetat, wesentlich beeinflusst werden. Die Teilchengröße kann z. B. durch die Art und Konzentration an Dispergierhilfsmittel sowie durch die Auswahl des Rührwerks und die Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden. Das Suspensionspolymerisat wird durch Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert, gründlich gewaschen, getrocknet und, falls erforderlich, gemahlen. Das Mahlen kann auch im nassen Zustand erfolgen. Fallen die Polymere in Form feiner Perlen an, so handelt es sich um eine Perilpolymerisation.

Bei der Methode der umgekehrten Suspensionspolymerisation werden die Monomeren in Wasser gelöst und die Phase in einem inerten organischen Solvens, beispielsweise Cyclohexan, suspendiert und polymerisiert. Dem System werden zweckmäßig Schutzkolloide oder Emulgatoren zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion kann das Wasser, z. B. durch azeotrope Destillation, entfernt und das Produkt durch Filtration isoliert werden.

Die Fällungspolymerisation beruht auf der Verwendung von Lösemitteln oder Lösemittelgemischen, in denen sich die zu polymerisierenden Monomeren lösen, nicht jedoch das entstehende Polymere. Das nicht oder nur begrenzt lösliche Polymere fällt während der Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch aus. Man erhält Dispersionen (Suspensionen), die gegebenenfalls durch Zugabe von Dispergatoren stabilisiert werden können. Geeignete Lösemittel sind z. B. n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, Diethylether, tert-Butylmethylether, Aceton, Methylalkylketon, Diethylketon, Ethyl- oder Methylacetat, Hexan-1-ol oder Octan-1-ol. Die Aufarbeitung der Fällungspolymerisate erfolgt durch Filtrieren, Waschen, Trocknen und, falls notwendig, Mahlen oder Klassieren.

Bei der Substanz- oder Massepolymerisation werden die Monomere in Abwesenheit von Löse- oder Verdünnungsmitteln polymerisiert.

Ein spezielles Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerisate ist die sogenannte Popcornpolymerisation oder proliferierende Polymerisation (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, S. 453 bis 463, 1988). Sie kann als Fällungspolymerisation oder als Polymerisation in Substanz durchgeführt werden. Auf den Einsatz eines radikalbildenden Initiators kann hier zum Teil verzichtet werden. Auch die Zugabe von Vernetzern ist teilweise nicht notwendig.

Löst man monoethylenisch ungesättigte Verbindungen in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch und polymerisiert sie in Gegenwart geeigneter Vernetzer, so entstehen vernetzte Polymere vom Gel-Typ. Vernetzte Polymere vom Gel-Typ können auch erhalten werden durch nachträgliches Vernetzen von gelösten Polymeren, z. B. mit Peroxiden. So kann man beispielsweise wasserlösliche Polymerisate von N-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen (d. h. Homo- und Copolymerisate, die jeweils durch alleiniges Polymerisieren mindestens eines der genannten Monomeren herstellbar sind) durch nachträgliches Vernetzen z. B. mit Peroxiden, Hydroperoxiden, UV-, γ - oder Elektronenstrahlen in wasserunlösliche vernetzte Polymerisate überführen.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchzuführen. Bevorzugt werden Polymerisationsregler, die Schwefel in gebundener Form enthalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Natriumdisulfid, Natriumdithionit, Diethanolsulfid, Ethylthioethanol, Thiodiglykol, Di-n-hexyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, Ethylthioglykolat, Mercaptoessigsäure oder Thioglycerin.

Die wasserunlöslichen vernetzten Polymerisate werden in üblicher Weise isoliert und, falls erforderlich, zu Teilchen vermahlen.

Das Zerkleinern kann nicht nur durch Trockenmahlen sondern selbstverständlich auch durch Naßmahlen erfolgen. Die vernetzten Produkte, die häufig eine unregelmäßige Form aufweisen, können, falls erwünscht, durch unterschiedliche Klassierverfahren (Sieben, Sichten, Hydroklassieren) in verschiedene Kornklassen aufgetrennt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangenden Polymerisate werden im folgenden näher beschrieben. Außerdem sei in diesem Zusammenhang auf die US-A-4 451 582 hingewiesen, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Geeignete Heterocyklen auf Basis von Vinylimidazol, die als Monomere zur Anwendung gelangen können, sind neben 1-Vinylimidazol auch solche Imidazole, die außer der Vinylgruppe auch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl- oder Benzylgruppen oder auch einen anellierten Benzolring tragen. Als Beispiele seien 2-Methyl-1-vinylimidazol, 4-Methyl-1-vinylimidazol, 5-Methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-1-vinylimidazol, 2-Propyl-1-vinylimidazol, 2-Isopropyl-1-vinylimidazol, 2-Phenyl-1-vinylimidazol oder 1-Vinyl-4,5-benzimidazol genannt. Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Heterocyklen auf Basis von Vinylimidazol untereinander verwendet werden.

Bevorzugt wendet man ein Polymerisat an, das einen Heterocyclen auf Basis von Vinylimidazol 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol oder deren Mischungen enthält.

Der Heterocyclen auf Basis von Vinylimidazol wird vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 99,5 Gew.-% und insbesondere 40 bis 99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, einpolymerisiert.

Geeignete Vernetzer sind solche, die zwei oder mehr radikalisch copolymerisierbare Vinylgruppen im Molekül enthalten. Besonders geeignet sind Alkylenbisacrylamide, wie Methylenbisacrylamid oder N,N'-Bisacryloyl-ethylen-diamin, N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylenharnstoff, Ethylen-bis-3-(N-vinylpyrrolidon) oder N,N'-Divinyldiimidazolyl-(2,2')- oder 1,1'-Bis(3,3'-vinylbenzimidazol-2-on)-1,4-butan, wobei N,N'-Divinylethylenharnstoff besonders zu nennen ist. Weitere Vernetzungsmittel sind beispielsweise Alkylen-glykoldi(meth)acrylate, wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetramethylenglykoldi(meth)acrylat, aromatische Divinylverbindungen, wie Divinylbenzol oder Divinytoluol, Allylacrylat, Divinyldioxan, Pentaerythrit-trialylether oder deren Gemische. Bei Polymerisation in Gegenwart von Wasser sind natürlich nur solche Vernetzer geeignet, die in der wäßrigen Monomermischung löslich sind.

Der Vernetzer wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, einpolymerisiert.

Die Comonomeren werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 69,5, insbesondere 0 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Monomermischung, einpolymerisiert. Als solche kommen beispielsweise Styrol, Acrylester, Vinylester, Acrylamid, vorzugsweise N-Vinylactame, wie 3-Methyl-N-vinylpyrrolidon, insbesondere N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon (VP) oder deren Mischungen in Betracht.

Die Isolierung des anfallenden Polymeren aus der wäßrigen Suspension kann durch Filtration oder Zentrifugieren mit anschließendem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in üblichen Trocknern wie Umluft- oder Vakuumtrockenschrank, Schaufeltrockner oder Stromtrockner erfolgen.

Im Vergleich zu den in der JP-A-119 451/1974 genannten Polyvinylpyrrolidonon zeigen die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangenden Polymerisate eine sehr viel höhere Farbstoffaffinität. Darüberhinaus sind sie gut handhabbar und leicht filtrierbar. Sie verstopfen zudem keine Leitungen.

Das Abwasser wird erfindungsgemäß pro 100 l mit 10 bis 500 g, vorzugsweise 30 bis 300 g und insbesondere 50 bis 200 g Polymerisat behandelt.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Abwässern um Färbereiabwässer aus der Textilindustrie.

Das zu behandelnde Abwasser kann dabei, abhängig von der Farbtiefe, bis zu ca. 2 g/l an anionischem Farbstoff (bezogen auf die reine Form) enthalten. In einigen Fällen können jedoch auch höher konzentrierte Farbstofflösungen, z. B. Restflotten, die bis zu 30 g/l Farbstoff aufweisen, behandelt werden. Eine Untergrenze der Farbstoffmenge im üblichen Sinne existiert nicht. Sie wird einzig durch die Wirtschaftlichkeit begründet, da das erfindungsgemäße Verfahren auch auf Abwässer mit sehr geringer Konzentration an anionischen Farbstoffen angewendet werden kann.

Der pH-Wert des zu behandelnden Abwassers soll üblicherweise 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 5 betragen. Die Einstellung dieses pH-Bereichs kann gegebenenfalls mit Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure oder auch mit Kohlendioxid, insbesondere in Form von Rauchgas, erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 80°C, vorzugsweise 5 bis 50°C und insbesondere 15 bis 30°C durchgeführt.

Das neue Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man die zu behandelnde wäßrige Lösung, die

gegebenenfalls noch Hilfsmittel, z. B. Tenside, enthalten kann, in eine geeignete Apparatur, z. B. in einer Chromatographiesäule, die das Polymerisat enthält, gibt und über das Polymerisat ablaufen läßt.

Es ist natürlich auch möglich, die zu behandelnde Lösung zusammen mit dem Polymerisat in einer Rührapparatur zu rühren.

Zur Verbesserung des Durchflusses durch die Säule kann das Polymerisat auch mit zusätzlichen Trägermaterialien, z. B. Holzteilchen, wie Sägemehl, im Gewichtsverhältnis Polymerisat : Trägermaterial 1 : 2 bis 1 : 10 versetzt werden.

Nach dem Durchlaufen des Polymerisats, was im allgemeinen mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 bis 3 Liter pro Stunde und pro Liter Säulenvolumen vollzogen wird, ist der anionische Farbstoff aus dem Abwasser entfernt und haftet auf dem Polymerisat. Wenn man Polymerisat und die Lösung rührt, ist nach ca. 2 bis 20 Minuten der anionische Farbstoff ebenfalls aus dem Abwasser entfernt und haftet auf dem Polymerisat.

Das Polymerisat kann für mehrere Reinigungszyklen verwendet werden.

In manchen Fällen kann es auch von Vorteil sein, dem erfindungsgemäßen Verfahren einen zusätzlichen Reinigungsschritt voranzustellen, beispielsweise indem man das zu behandelnde Abwasser zuerst mit einem Adsorptionsmittel, z. B. Aktivkohle oder Polypropylenfasern, in Kontakt bringt.

Das neue Verfahren, das sowohl in kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden kann, ist auf einfache Weise durchführbar. Es benötigt kein zusätzliches organisches Lösungsmittel und führt zu keiner Kontaminierung der zu behandelnden wäßrigen Lösung. Mittels des neuen Verfahrens gelingt es, die anionischen Farbstoffe vollständig aus der wäßrigen Lösung zu entfernen. Bei der Abtrennung der anionischen Farbstoffe ist weiterhin vorteilhaft, daß eine Absenkung des AOX-Wertes gemäß DIN 38 409-H14 im Abwasser erzielt wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Herstellung der Farbstofflösung I

Eine wäßrige Flotte, enthaltend 2 g/l C.I. Reactive Red 120 (25810), 20 g/l Natriumcarbonat und 70 g/l Natriumsulfat wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt. Das resultierende Farbstoffhydrolysat wurde anschließend mit Wasser im Volumenverhältnis 1 : 9 verdünnt und mit 10 g/l Natriumcarbonat und 21 g/l Natriumsulfat versetzt, um so eine Farbstoff- und Salzkonzentration einzustellen, wie sie in praxisüblichen Färbebädern vorliegt.

Der pH-Wert der Lösung wurde dann mit konzentrierter Schwefelsäure von 10,8 auf 2,5 gestellt. Die Farbstofflösung enthielt 200 mg/l Farbstoff.

Herstellung der Farbstofflösung II

Man verfuhr analog der Herstellung der Farbstofflösung I, verwendete jedoch 2 g/l C.I. Reactive Violet 38.

Herstellung der Farbstofflösung III

Die Herstellung erfolgte nach der folgenden allgemeinen Färbvorschrift für Reaktivfarbstoffe.

Material: gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe

Rezeptur: 2,5 g/l Farbstoff

60 g/l Natriumsulfat

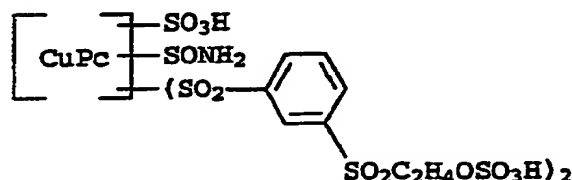
20 g/l Natriumcarbonat

Flottenverhältnis: 1:15

Temperaturverlauf: Innerhalb von 60 Minuten auf 80°C erhitzen und 60 Minuten bei dieser Temperatur halten.

Die ausgezogene Färbeflotte wurde auf das fünffache verdünnt und anschließend durch Zugabe von konz. Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt.

Als Farbstoff kam der Farbstoff der Formel



zur Anwendung.

Folgende Polymerisate kamen zur Anwendung.

Polymerisat 1

In einem Rührgefäß wurde eine Lösung aus 30 g N-Vinylpyrrolidon, 0,6 g N,N-Divinylethylenharnstoff, 300 g Wasser und 0,4 g Natronlauge (5 gew.-%ig) auf 75°C erhitzt. Nach Zugabe von 10 mg Natriumdithionit wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 75°C gerührt.

Zu der so erhaltenen Suspension wurde eine Lösung von 270 g 1-Vinylimidazol, 8,7 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 1200 g Wasser innerhalb von 4 h dosiert. Anschließend wurde 2 h bei 75°C nachpolymerisiert. Das Produkt wurde dann über eine Filternutsche abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Man erhielt ein schwach gelb gefärbtes, feinkörniges Produkt in einer Ausbeute von 93%.

Polymerisat 2

In einem 200 ml fassenden Kolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und einer Apparatur für das Arbeiten unter Schutzgas ausgestattet war, wurden 800 g Cyclohexan und 8,4 g eines Glycerinmonooleats, das mit 24 Ethylenoxideinheiten pro Molekül umgesetzt worden war, auf 40°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde innerhalb von 30 min ein Gemisch aus 100 g 1-Vinylpyrrolidon, 100 g N-Vinylimidazol, 10 g N,N'-Divinylethylenharnstoff, 0,5 g 2,2'-Azobis(amidinopropan)dihydrochlorid und 140 g Wasser zuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 16 h bei 40°C gerührt. Die Temperatur wurde anschließend bis zum Sieden des Gemisches angehoben und das Wasser azeotrop über einen Wasserauskreiser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das entstandene Produkt wurde über eine Filternutsche abgesaugt, mit 200 g Cyclohexan gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C 8 h getrocknet. Man erhielt 186 g eines feinen Pulvers.

Die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Polymerisate 3 bis 10 wurden analog Polymerisat 2 hergestellt.

Tabelle 1

Polymerisat	Gewichtsverhältnis VI ^{a)} : VP ^{b)}	Vernetzer ^{c)}
3	33:67	5
4	67:33	5
5	50:50	10
6	50:50	5
7	90:10	5
8	70:30	5
9	30:70	5
10	50:50	5

a) VI = N-Vinylimidazol

b) VP = N-Vinylpyrrolidon

c) Als Vernetzer diente Divinylethylenharnstoff. Die Angaben sind Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomere.

Beispiel 1 bis 6

100 ml Farbstofflösung I und II wurden jeweils mit 2 g Polymerisat 1 60 min bei 22°C im pH-Bereich 1 bis 7 gerührt. Anschließend wurde filtriert.

Die Kenndaten des entfärbten Abwassers sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Farbstoff-lösung	Extinktion (gemessen bei 510 nm in einer 1-cm-Küvette)	pH-Wert	Entfärbung [%]
Ausgangs-flotte	I	4,85	2,5	-
	II	3,04	2,5	-
1	I	0,025	2,5	100
2	I	0,275	7,0	94
3	II	0,073	1,0	98
4	II	0,022	3,0	99
5	II	0,041	5,0	99
6	II	0,325	7,0	89

Beispiel 7 bis 15

100 ml Farbstofflösung III wurden mit 50 mg Polymerisat 3 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde 25
filtriert.

Die Kenndaten der entfärbten Abwässer sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Polymeri-sat Nr.	Extinktion (gemessen bei 629 nm in einer 1-cm-Küvette)	pH-Wert	Entfärbung [%]
Ausgangs-flotte		0,794	2,5	-
7	3	0,068	3,1	91
8	4	0,143	3,5	82
9	5	0,038	3,2	95
10	2	0,299	3,4	62
11	6	0,110	3,3	86
12	7	0,006	3,5	99
13	8	0,004	3,3	100
14	9	0,005	3,1	99
15	10	0,018	3,3	98

Beispiele 16

Eine Mischung aus 30 g Polymerisat 1 und 60 g Sägespäne (mittlere Länge: 2,9 bis 3,4 mm, mittlere Breite: 1,0 bis 1,2 mm) wurde in einer Glassäule (Länge: 35 cm, Durchmesser: 4 cm) auf 30 g Sägespäne gegeben. Anschlie-
ßend wurde das Säulenmaterial mit 100 ml Wasser versetzt und die Farbstofflösung I mit einer Geschwindigkeit
von 500 ml/h durch die Säure gepumpt.

Nach einem Durchlauf von 1,75 l verringerte sich die Durchflußgeschwindigkeit stetig bis auf 150 ml/h. Nach
einem Durchfluß von 4,35 l wurde der Durchlauf beendet.

Das Abwasser war nach der Behandlung vollkommen entfärbt. Weitere Kenndaten sind in der folgenden
Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Nr. der Fraktion ^{a)}	Extinktion (gemessen bei 510 nm in einer 1-cm-Küvette)	pH-Wert
Ausgangsflotte	4,85	2,5
1	0,010	4,7
2	0,003	5,3
3	0,011	5,6
4	0,005	6,5
5	0,005	7,3
6	0,005	7,3
7	0,003	7,4
8	0,002	7,0
9	0,000	7,4
10	0,001	7,1
11	0,000	7,6
12	0,001	7,2

a) Volumen von Fraktion 1 bis 5: jeweils 250 ml
 Volumen von Fraktion 5 bis 10: jeweils 500 ml
 Volumen von Fraktion 11 und 12: jeweils 300 ml

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von anionischen Farbstoffen aus Abwasser mittels wasserunlöslichen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Abwasser pro 100 l mit 10 bis 500 g eines Polymerisates behandelt, das, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Heterocyclus auf Basis von Vinylimidazol und 0 bis 89,5 Gew.-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren einpolymerisiert enthält und das in Gegenwart von 0,5 bis 30 Gew.-% eines Vernetzers hergestellt worden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymerisat verwendet, das einen Heterocyclus auf Basis von Vinylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol oder deren Mischungen einpolymerisiert enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymerisat verwendet, das als Comonomer N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Mischungen einpolymerisiert enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymerisat verwendet, das als Vernetzer N,N'-Divinylethylenharnstoff einpolymerisiert enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserunlösliches Polymerisat verwendet, das nach der Methode der Suspensionspolymerisation, der umgekehrten Suspensionspolymerisation, der Fällungspolymerisation oder der Popcornpolymerisation hergestellt worden ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man anionische Farbstoffe abtrennt, die mindestens eine Sulfonat-, Sulfato-, Carboxylat- oder Phosphonatgruppe als anionischen Rest aufweisen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Farbstoffe Mono-, Dis- oder Trisazofarbstoffe, Azamethinfarbstoffe, Formazanfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Dioxazinfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Chinophthalonfarbstoffe oder Triphenylmethanfarbstoffe abtrennt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Farbstoffe solche, die mindestens eine Hydroxysulfonylgruppe aufweisen, abtrennt.